

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345041

(P 2 0 0 0 - 3 4 5 0 4 1 A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード [*] (参考)
C08L 83/04		C08L 83/04	4J002
C08K 5/06		C08K 5/06	5F058
H01L 21/312		H01L 21/312	C
21/316		21/316	H

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全12頁)

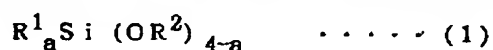
(21) 出願番号	特願平11-158674	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年6月4日 (1999. 6. 4)	(72) 発明者	西川 通則 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	角田 真由美 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	井上 靖健 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜形成用組成物の製造方法および絶縁膜形成用材料

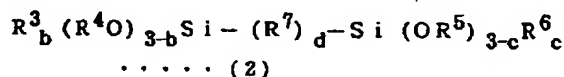
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で保存安定性に優れ、塗膜の誘電率やリーク電流特性などに優れた膜形成用組成物。

【解決手段】 (A-1) 式 (1) で表される化合物

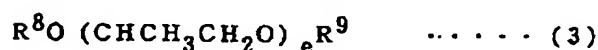


(R¹ は水素原子、フッ素原子または有機基を、R² は有機基を示す。) および (A-2) 式 (2) で表される化合物



(R³, R⁴, R⁵ および R⁶ は、有機基を、R⁷ は酸素原子または - (CH₂)_n -、n は 1 ~ 6、d は 0 または 1 を示す。) から選ばれる化合物の加水分解物、縮合物

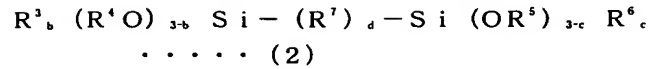
(B) 式 (3) で表される溶剤



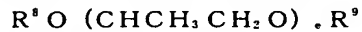
(R⁸ および R⁹ は、水素原子、アルキル基または CH₃、CO- を示し、e は 1 ~ 2。) を含有し、プロピレングリコールの含有量が 1 0 0 0 0 p p m 以下の膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物



(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0~2 の数を示し、 R^7 は



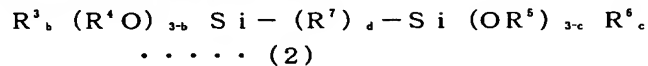
(R^8 および R^9 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる 1 価の有機基を示し、 e は 1~2 の整数を表す。) を含有し、かつプロピレングリコールの含有量が 10000 ppm 以下であることを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項 2】 ナトリウム含有量および鉄含有量がそれぞれ 15ppb 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の膜形成用組成物。

【請求項 3】 (C) 触媒が下記一般式 (4) で表される金属のキレート化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の膜形成用組成物の製造方法。



(R^{10} はキレート剤、 M は金属原子、 R^{11} は炭素数 2~5 のアルキル基または炭素数 6~20 のアリール基を示し、 g は金属 M の原子価、 f は 1~ g の整数を表す。)



(R^3 , R^4 , R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0~2 の数を示し、 R^7 は



(R^8 および R^9 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる 1 価の有機基を示し、 e は 1~2 の整数を表す。) および (C) 触媒の存在下で加水分解することを特徴とする請求項 1 記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1~6 記載の膜形成用組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能で保存安定性に優れ、しかも塗膜の誘電率やリーク電流特性などに優れた膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD 法などの真空プロセスで形成され

(R^1 は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0~2 の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

は 1~6 を、 d は 0 または 1 を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方ならびに (B) 下記一般式 (3) で表される溶剤



【請求項 4】 (C) 触媒が酸触媒であることを特徴とする請求項 2 記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項 5】 さらに β -ジケトン、ポリアルキレンオキッド構造を有する化合物および (メタ) アクリル系重合体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の膜形成用組成物。

【請求項 6】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物



(R^1 は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0~2 の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

は 0 または 1 を示す。) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を (B) 下記一般式 (3) で表され、ガスクロマトグラフィーで測定した場合の純度が 99% 以上である溶剤



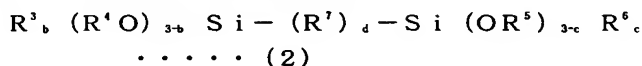
たシリカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機 SOG と呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、保存安定性が良好でより低誘電率でリーク電流特性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】 そこで、特開平 6-181201 号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、

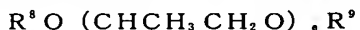
チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも 1 個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が 500 以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、WO96/00758 号公報には、多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマ性に優れたシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平 3-20377 号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存



(R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 価の有機基を示し、 b および c は、同一でも異なってもよく、0~2 の数を示し、 R^7 は酸素原子または $-(CH_2)_n-$ で表される基を示し、 n は 1~6 を、 d は 0 または 1 を示す。) から選ばれる少



(R^8 および R^9 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる 1 価の有機基を示し、 e は 1~2 の整数を表す。) を含有することを特徴とする膜形成用組成物、その製造方法および絶縁膜形成用材料を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】(A) 成分

(A-1) 成分

上記一般式 (1) において、 R^1 および R^2 の 1 価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式

(1) において、 R^1 は 1 価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 1~5 であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (1) において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フル

在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

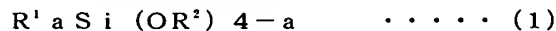
【0006】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやジルコニウムなどの金属キレート化合物を組み合わせた場合、塗膜の均一性や保存安定性が優れず、さらに誘電率、リーク電流などをバランスよく有するものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜均一性や保存安定性に優れ、誘電率やリーク電流特性にも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。

【0008】本発明は、(A) (A-1) 下記一般式

(1) で表される化合物



(R^1 は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を示し、 R^2 は 1 価の有機基を示し、 a は 0~2 の整数を表す。) および (A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物

なくとも 1 種の化合物の加水分解物および縮合物もしくはいずれか一方ならびに (B) 下記一般式 (3) で表され、ガスクロマトグラフィーで測定した場合の純度が 99% である溶剤



オロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- n -プロポキシシラン、トリ- i so-プロポキシシラン、トリ- n -ブトキシシラン、トリ- sec -ブトキシシラン、トリ- $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ- n -プロポキシシラン、フルオロトリ- i so-プロポキシシラン、フルオロトリ- n -ブトキシシラン、フルオロトリ- sec -ブトキシシラン、フルオロトリ- $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- n -プロポキシシラン、テトラ- i so-プロポキシシラン、テトラ- n -ブトキシシラン、テトラ- sec -ブトキシシラン、テトラ- $tert$ -ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなど；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- n -プロポキシシラン、メチルトリ- i so-プロポキシシラン、メチルトリ- n -ブトキシシラン、メチルトリ- sec -ブトキシシラン、メチルトリ- $tert$ -ブトキシシラン、

メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーn-プロポキシシラン、ビニルトリーiso-プロポキシシラン、ビニルトリーn-ブトキシシラン、ビニルトリーsec-ブトキシシラン、ビニルトリーtert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリーn-プロポキシシラン、i-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、i-プロピルトリーn-ブトキシシラン、i-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、i-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-プロポキシシラン、t-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、t-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーiso-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリ

シドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-プロポキシシラン、ジメチルジーiso-プロポキシシラン、ジメチルジーn-ブトキシシラン、ジメチルジーsec-ブトキシシラン、ジメチルジーtert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジーiso-プロポキシシラン、ジエチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジーsec-ブトキシシラン、ジエチルジーtert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジーn-プロピルジメトキシシラン、ジーn-プロピルジエトキシシラン、ジーn-プロピルジーn-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-プロピルジーn-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーフェノキシシラン、ジーiso-プロピルジメトキシシラン、ジーiso-プロピルジエトキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-プロポキシシラン、ジーiso-プロピルジーiso-プロポキシシラン、ジーiso-プロピルジーn-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーsec-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーtert-ブトキシシラン、ジーiso-プロピルジーフェノキシシラン、ジーn-ブチルジメトキシシラン、ジーn-ブチルジエトキシシラン、ジーn-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーn-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーn-ブチルジーフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメトキシシラン、ジーsec-ブチルジエトキシシラン、ジーsec-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルジーフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジメトキシシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラン、ジーtert-ブチルジーn-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルジーiso-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルジーn-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーsec-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーtert-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルジーフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジーエ

トキシシラン、ジフェニルジー n -プロポキシシラン、ジフェニルジー i so-プロポキシシラン、ジフェニルジー n -ブトキシシラン、ジフェニルジー s ec-ブトキシシラン、ジフェニルジー $tert$ -ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；を挙げることができる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラ i so-プロポキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ n -プロポキシシラン、メチルトリ i so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン、トリフェニルモノエトキシシランである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】(A-2)成分

上記一般式(2)において、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。また、一般式(2)の R^1 である2価の有機基としては、メチレン基、炭素数2~6のアルキレン基などを挙げることができる。一般式(2)のうち、 R^1 が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1,

3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。一般式

(2)において d が0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェニキシシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、一般式(2)において R^1 が $-(CH_2)_n-$ で表される基の化合物としては、ビス(ヘキサメトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサエトキシシリル)メタン、ビス(ヘキサフェノキシシリル)メタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジメトキシフェニルシリル)メタン、ビス(ジエトキシフェニルシリル)メタン、ビス(メトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(メトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(ヘキサメトキシシリル)エタン、ビス(ヘキ

サエトキシシリル) エタン、ビス (ヘキサフェノキシシリル) エタン、ビス (ジメトキシメチルシリル) エタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、ビス (ジメトキシフェニルシリル) エタン、ビス (ジエトキシフェニルシリル) エタン、ビス (メトキシジメチルシリル) エタン、ビス (エトキシジメチルシリル) エタン、ビス (メトキシジフェニルシリル) エタン、ビス (エトキシジフェニルシリル) エタン、1, 3-ビス (ヘキサメトキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (ヘキサエトキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (ヘキサフェノキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジメトキシメチルシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジエトキシメチルシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジメトキシフェニルシリル) プロパン、1, 3-ビス (ジエトキシフェニルシリル) プロパン、1, 3-ビス (メトキシジメチルシリル) プロパン、1, 3-ビス (エトキシジメチルシリル) プロパン、1, 3-ビス (メトキシジフェニルシリル) プロパン、1, 3-ビス (エトキシジフェニルシリル) プロパンなどを挙げることができる。これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス (ヘキサメトキシシリル) メタン、ビス (ヘキサエトキシシリル) メタン、ビス (ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジメトキシフェニルシリル) メタン、ビス (ジエトキシフェニルシリル) メタン、ビス (メトキシジメチルシリル) メタン、ビス (エトキシジメチルシリル) メタン、ビス (メトキシジフェニルシリル) メタン、ビス (エトキシジフェニルシリル) メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、

(A) 成分としては、上記 (A-1) 成分および (A-2) 成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1) 成分および (A-2) 成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

【0013】 (B) 成分

本発明の (B) 成分は下記一般式 (3) で表される溶剤 (以下「溶剤1」という)

$$\text{R}^{\text{a}}\text{O} \cdot (\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{R}^{\text{b}}$$

(R^{a} および R^{b} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基または CH_3COO から選ばれる 1 価の有機基を示し、 e は 1~2 の整数を表す。) である。ここで、溶剤 1 のガスクロマトグラフィーにより測定した純度は 99% 以上、好ましくは 99.5% 以上である。溶剤 1 としては、ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、

1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、ビス (ヘキサメトキシシリル) メタン、ビス (ヘキサエトキシシリル) メタン、ビス (ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジメトキシフェニルシリル) メタン、ビス (ジエトキシフェニルシリル) メタン、ビス (メトキシジメチルシリル) メタン、ビス (エトキシジメチルシリル) メタン、ビス (メトキシジフェニルシリル) メタン、ビス (エトキシジフェニルシリル) メタンを、好ましい例として挙げることができる。本発明において、

(A) 成分としては、上記 (A-1) 成分および (A-2) 成分、もしくはいずれか一方を用い、(A-1) 成分および (A-2) 成分はそれぞれ2種以上用いることもできる。

【0013】 (B) 成分

本発明の (B) 成分は下記一般式 (3) で表される溶剤 (以下「溶剤1」という)

【0013】 (B) 成分

本発明の (B) 成分は下記一般式 (3) で表される溶剤 (以下「溶剤1」という)

..... (3)

モノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテートなどが挙げられ、特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートが好ましい。これらは1種または2種以上を同時に使用することができる。

【0014】本発明において、加水分解とは、上記

(A) 成分に含まれる $\text{R}^{\text{a}}\text{O}$ -基、 $\text{R}^{\text{b}}\text{O}$ -基、および $\text{R}^{\text{c}}\text{O}$ -基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物が生成することである。本発明において縮合とは (A) 成分の加水分解物のシラノール基が縮合して Si-O-Si 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも生成することを包含した概念である。なお、(A) 成分の加水分解縮合物の重量平均分子量は、通常、1,000~120,000、好ましくは1,200~100,000程度である。

【0015】本発明において(B)成分の使用量は(A)成分(完全加水分解縮合物換算)0.3~25倍量(重量)の範囲である。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、(A)成分に含まれるR²O-基、R⁴O-基、およびR⁵O-基が100%加水分解してOH基となり、完全に縮合したものを示す。

【0016】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の有機溶剤を溶剤1の50重量%以下含有していてもよい。本発明に使用する有機溶剤としては、例えば、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、

酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルホンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】本発明の膜形成用組成物は、さらに下記のような成分を含有してもよい。

β-ジケトン

β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタジオン、3,5-ヘプタジオン、2,4-オクタジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタジオンなどの1種または2種以上である。本発明において、膜形成用組成物中のβ-ジケトン含有量は、

(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して通常0.1~100重量部、好ましくは0.2~80重量部の範囲である。このような範囲でβ-ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれが少ない。このβ-ジケトンは、(A)成分の加水分解、縮合反応後に添加することが好ましい。

【0018】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm

μ 、好ましくは10~20 μ 、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができる。

【0019】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。本発明の膜形成用組成物はプロピレングリコール含有量が10000ppm以下、好ましくは5000ppm以下である。プロピレングリコール含有量が10000ppmを超えると、塗膜の保存安定性が悪化するという問題が生じやすい。さらに、本発明の組成物のナトリウム含有量および鉄含有量がそれぞれ15ppb以下である。ナトリウム含有量および鉄含有量のいずれか一方でも15ppbを超えると、塗膜のリーク電流が上昇するという問題が生じやすい。

【0020】本発明の組成物は、(A)成分を溶剤1に溶解した、通常触媒および水を添加して(A)成分の加水分解を行うにより製造する。上記(A)成分を加水分解、縮合させる際に、(A-1)成分および(A-2)成分が有する R^2O- 、 R^4O- および R^5O- で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下する恐れが少ないためである。さらに、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。本発明において、(A)成分を加水分解するときの温度は通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0021】(A)成分を加水分解、縮合させる際に

は、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*s*-*sec*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*s*-*sec*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*s*-*sec*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*s*-*sec*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*s*-*sec*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*s*-*sec*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ

(エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物; トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ

ート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

【0022】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0023】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ペペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0024】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、チタンキレート化合物、有機酸を挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0025】上記触媒の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)の合計量100重量部に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。また、触媒は、前記溶剤中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。

【0026】本発明において、膜形成用組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A-1)成分ならびに(A-2)成分の加水分解および/またはその縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などにより除去することが好ましい。

【0027】本発明の組成物を、シリコンウエハ、Si

○2 ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

【0028】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

【0029】このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLシ、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

【0031】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製のSHODEX A-80M (長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

【0032】膜厚均一性

形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数1,700rpm、30秒の条件で以て塗布した。その後、95℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、210℃の温度に保持したホットプレートを用

いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200) を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の3σを計算し、下記基準で評価した。

○；塗膜の3σが35nm未満

×；塗膜の3σが35nm以上

10 【0033】保存安定性

37℃で35日保存した膜形成用組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコーターを用いて、回転数1,700rpm、30秒の条件で以て塗布した。その後、95℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、有機溶媒を飛散させた。次いで、210℃の温度に保持したホットプレートを用いて、膜形成用組成物を塗布したシリコンウエハを5分間加熱し、シリコンウエハ上に塗膜を形成させた。このようにして得られた塗膜の膜厚を、光学式膜厚計 (Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200) を用いて塗膜面内で50点測定した。得られた膜厚の膜厚を測定し、下式により求めた膜厚増加率により、保存安定性を評価した。

膜厚増加率 (%) = ((保存後の膜厚) - (保存前の膜厚)) ÷ (保存前の膜厚) × 100

○：膜厚変化率 ≤ 10%

△：10% < 膜厚変化率 ≤ 20%

×：20% < 膜厚変化率

30 【0034】誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で95℃で5分間、210℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の真空雰囲気のオーブン中で70分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパッカード (株) 製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーターを用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

40 【0035】リーク電流

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で95℃で5分間、210℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の真空雰囲気のオーブン中で70分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、リーク電流評価用基板を作製した。リーク電流は、Keithley (株) 製の6517Aを使用し、塗膜に0.2MV/cmの電圧を印可した際の電流値を測定した。下記基準で塗膜のリーク電流を評価した。

50 ○；リーク電流が7×10⁻¹⁰ A未満

× ; リーク電流が 7×10^{-10} A 以上

【0036】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン135.7gとビス(トリエトキシシリル)メタン48.2gとジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート1.1gを、石英容器用いて2回蒸留精製したプロピレングリコールモノプロピルエーテル135gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水75gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、石英容器用いて2回蒸留精製したプロピレングリコールモノプロピルエーテル190gを添加し、50℃で反応液からメタノールおよびエタノールを含む溶液を190gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、5,700であった

【0037】合成例2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン101.8gと1,1,3,3-テトラエトキシ-1,3-ジメチルシロキサン70.4gを、石英容器用いて2回蒸留精製したプロピレングリコールモノメチルエーテル159gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、マレイン酸4.4gを溶解させたイオン交換水70gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に、石英容器用いて2回蒸留精製したプロピレングリコールモノメチルエーテル210gを添加し、50℃で反応液からメタノールおよびエタノールを含む溶液を210gエバポレーションで除去し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、4,000であった。

【0038】比較合成例1

合成例1において、蒸留精製を行っていないプロピレングリコールモノプロピルエーテルを使用した以外は合成例1と同様に反応を行い、重量平均分子量5,500の反応液③を得た。

【0039】実施例1

合成例1で得られた反応液①を0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は200ppm、ナトリウム含有量は1.2ppb、鉄含有量は1.8ppbであった。得られた組成物をスピコート法でシリコンウエハ上に塗布した。得られた塗膜の塗膜の膜厚は475nmであり、3σは8.4nmと良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、35日後の増膜率は4.3%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.69と低い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価

したところ、 1.2×10^{-10} Aと低いリーク電流が得られた。

【0040】実施例2

合成例2で得られた反応液①を使用した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は205ppm、ナトリウム含有量は1.8ppb、鉄含有量は2.2ppbであった。得られた塗膜の塗膜の膜厚は433nmであり、3σは9.9nmと良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、35日後の増膜率は8.1%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.70と低い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価したところ、 1.8×10^{-10} Aと低いリーク電流が得られた。

【0041】実施例3

合成例1で得られた反応液①100gにアセチルアセトン1gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は198ppm、ナトリウム含有量は1.1ppb、鉄含有量は1.7ppbであった。得られた塗膜の塗膜の膜厚は470nmであり、3σは8.4nmと良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、35日後の増膜率は3.9%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.70と低い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価したところ、 1.5×10^{-10} Aと低いリーク電流が得られた。

【0042】実施例4

合成例2で得られた反応液②100gに重量分子量約4,000のポリメタクリル酸イソプロピル10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は205ppm、ナトリウム含有量は2.5ppb、鉄含有量は3.3ppbであった。得られた塗膜の塗膜の膜厚は399nmであり、3σは10.3nmと良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、35日後の増膜率は8.9%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.32と低い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価したところ、 0.8×10^{-10} Aと低いリーク電流が得られた。

【0043】実施例5

合成例2で得られた反応液②100gに重量分子量約2,000のポリエチレングリコール10gを添加した溶液を使用した以外は実施例1と同様にして評価を行った。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は205ppm、ナトリウム含有量は3.4ppb、鉄含有量は5.2ppbであった。得られた塗膜の塗膜の膜厚は393nmであり、3σは10.2nmと良好であった。溶液の保存安定性を評価したところ、35日後の増

膜率は 9.1%と優れた保存安定性を示した。また、塗膜の誘電率を評価したところ、2.22と低い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価したところ、 0.6×10^{-10} Aと低いリーク電流が得られた。

【0044】比較例 1

比較合成例 1 で得られた反応液 ③を使用した以外は、実施例 1 と同様にして評価を行った。得られた組成物のプロピレングリコール含有量は 15000 ppm、ナトリウム含有量は 53 ppb、鉄含有量は 88 ppb であった。得られた塗膜の膜厚は 476 nm であり、3 σ は 40.2 nm と塗膜均一性に劣るものであった。溶

液の保存安定性を評価したところ、35 日後の増膜率は 13.4%と保存安定性に劣るものであった。また、塗膜の誘電率を評価したところ、3.02 と高い誘電率を示した。さらに、塗膜のリーク電流を評価したところ、 19.5×10^{-10} A と高いリーク電流が得られた。

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシシランの加水分解物および／またはその縮合物を特定の純度の溶媒に溶解させることにより、塗膜均一性、保存安定性、誘電率、リーク電流特性などのバランスに優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP031 EA016 EE026 EE048
EH026 EP016 EV206 EZ007
GQ01
5F058 AA03 AA10 AC03 AF04 AG01
AH01 AH02 BA06 BA20 BC05
BF46 BH01 BJ01 BJ02